

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY.

N^o 9

Recherches sur la Bergenite.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE NANCY,

LE 8 JUIN 1882

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN SUPÉRIEUR

PAR

ÉMILE MORELLE

Pharmacien de première classe, licencié es-sciences physiques.

LILLE,

IMPRIMERIE L. DANIEL.

1882.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY.

N^o 9

Recherches sur la Bergenite.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE NANCY,

LE 8 JUIN 1882

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN SUPÉRIEUR

PAR

ÉMILE MORELLE

Pharmacien de première classe, licencié es-sciences physiques.

LILLE,

IMPRIMERIE L. DANIEL.

1882.

École Supérieure de Pharmacie de Nancy.

Directeur : M. JACQUEMIN , ✱ ,

Directeur honoraire : M. OBERLIN , ✱ ,

Professeur honoraire : M. OBERLIN , ✱ .

Chimie inorganique	}	M. JACQUEMIN , ✱ , professeur.
Chimie organique.....		
Chimie des corps organisés		
Toxicologie	}	M. SCHLAGDENHAUFFEN , professeur.
Physique.....		
Histoire naturelle médicale.....	}	M. BLEICHER , ✱ , professeur.
Botanique et zoologie.....		
Matière médicale		M. GODFRIN , chargé de cours.
Pharmacie chimique.....		M. HALLER , agrégé , chargé du cours.
Pharmacie galénique (<i>cours complément.</i>)		M. DELCOMINÈTE , chargé du cours.
Minéralogie et hydrologie (<i>Id.</i>)		M. HELD , chargé du cours.

Secrétaire-Agent Comptable : M. BONNET.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE.

M. JACQUEMIN , président ;

MM. SCHLAGDENHAUFFEN , HALLER.

NOTA. — L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées , doivent être considérées comme propres à leurs auteurs , et qu'elle n'entend ni les approuver , ni les improuver.

A MONSIEUR JACQUEMIN ,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY ,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555809_0037

A MONSIEUR TERQUEM ,

PROFESSEUR DE PHYSIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE ,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Témoignage de reconnaissance.

A MONSIEUR LE D^r WANNEBROUCQ ,

DOYEN DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DE LILLE ,

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR ,

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE.

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DE LILLE.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LA BERGENITE

HISTORIQUE.

En étudiant les différentes espèces de saxifrages, M. Garreau retira en 1850 du saxifrage de Sibérie (*Bergenia Siberica*, *Mænoch*), un principe cristallisable qu'il nomma Bergenin (1). Le but du travail qu'il avait entrepris était de trouver dans la composition chimique des saxifrages des raisons nouvelles venant à l'appui de la formation du genre *Bergenia* au profit de quelques espèces primitivement réunies au genre *Saxifraga*.

Cette scission avait été fondée sur l'engainance des feuilles, la gamosépalie du calice à sa base, la frutescence des tiges et la pentadynamie des étamines.

A ces caractères botaniques, M. Garreau ajouta celui de l'existence exclusive du Bergenin dans les espèces du nouveau genre.

Les principales substances extraites des souches de ces plantes par M. Garreau, sont les suivantes :

Tannin, environ vingt pour cent des souches desséchées.

Bergenin, fécule, cristaux nombreux d'oxalate de chaux.

(1) Garreau, Journal de médecine, chirurgie et pharmacie militaires. Année 1850, page 313.

Le tannin des saxifrages est considéré par M. Garreau comme identique à celui de l'écorce du chêne. J'ai vérifié en effet que ce tannin se comporte comme l'acide quinotannique avec les solutions de gélatine, d'albumine, d'émétique, des sels ferriques et avec les acides minéraux concentrés. Cependant, je n'ai pu obtenir d'acide gallique par l'exposition prolongée de sa solution au contact de l'air, mais j'ai constaté la formation d'un produit insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'eau bouillante; le corps qui se déposait par refroidissement de cette dernière solution était, à mon avis, un produit d'oxydation; il ne présentait aucun des caractères de l'acide gallique.

Le Bergenin, qui doit surtout nous occuper, était obtenu par M. Garreau en faisant agir l'alcool à 85° bouillant sur les souches desséchées et pulvérisées. Ce liquide évaporé fournissait un extrait qui était repris par une grande quantité d'eau distillée; une forte proportion de tannin à l'état d'apothème insoluble était ainsi éliminée. Le liquide filtré et réduit à un petit volume donnait bientôt des cristaux de Bergenin.

M. Garreau s'occupa sommairement des caractères physiques de ce corps, qu'il considéra comme un acide faible et signala les composés qu'il peut former avec les alcalis, et en particulier, celui que l'on obtient en précipitant une solution aqueuse de Bergenin par le sous-acétate de plomb liquide.

Il fit connaître une autre réaction qui mérite d'être notée : c'est la transformation du Bergenin en acide oxalique par l'action de l'acide azotique étendu.

Dans un autre mémoire, publié à la fin de l'année 1880, par MM. Garreau et Machelart, sur les applications aux arts et à l'industrie des produits qu'on peut retirer des

saxifrages, et en particulier, du tannin et du Bergenin (1), les auteurs apportèrent une modification importante dans le procédé de préparation du Bergenin, primitivement employé par M. Garreau. Cette modification consiste à traiter d'abord la poudre des souches desséchées par l'éther aqueux qui en retire le tannin, et à reprendre ensuite le résidu par l'alcool bouillant, qui dissout le Bergenin.

Ils fournirent quelques notions nouvelles sur ce corps ; ils donnèrent notamment sa composition élémentaire ; ils reconnurent que le Bergenin n'est pas un glucoside, qu'il ne se dédouble pas par l'action des acides étendus et ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière, de la synaptase et de la diastase.

Ces deux mémoires laissent sans solutions les questions suivantes : l'équivalent et la fonction du Bergenin.

Avec l'autorisation de M. Garreau, j'ai repris l'étude de ce corps et je me suis appliqué à déterminer les deux points qui viennent d'être mentionnés. Je présente donc ici l'histoire chimique complète de cette substance qu'il me paraît préférable de désigner sous le nom de Bergenite pour marquer ses analogies avec la mannite, la pinite et la quercite, analogies que la suite de ce travail mettra en évidence.

PRÉPARATION.

Les procédés d'extraction de la Bergenite que je vais décrire s'appliquent au traitement des souches fraîches du *Saxifrage de Sibérie*, ils ont le tort de sacrifier le tannin qu'elles renferment ; mais, d'un autre côté, ils ont l'avantage

(1) Garreau et Machelart. Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 6 décembre 1880, page 942.

d'économiser un temps assez long employé à la dessiccation des souches et de simplifier les opérations. Du reste, ayant en vue l'étude spéciale de la Bergenite, j'ai donné la préférence aux procédés qui m'ont paru les plus commodes pour obtenir ce corps à l'état de pureté.

Premier procédé.

Les souches sont râpées et épuisées par l'eau à 80°, afin d'éviter d'entraîner dans les liqueurs la matière amylacée; le tannin qu'elles renferment est précipité par l'albumine, dont l'excès est ensuite coagulé par la chaleur.

Il est important, pour obtenir des liqueurs claires, d'opérer rapidement, afin de ne pas laisser au tannin du saxifrage le temps d'absorber l'oxygène de l'air. J'ai observé, en effet, que ce tannin oxydé n'est plus précipité par l'albumine. Il est insoluble à froid, soluble à chaud, et se sépare par refroidissement dans un tel état de division, qu'il traverse les filtres et communique aux liqueurs un aspect laiteux.

Après filtration et évaporation, on reprend l'extrait obtenu par l'alcool concentré et chaud, on filtre et l'on retire ce dissolvant par distillation, le liquide qui reste fournit des cristaux par refroidissement.

Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on obtient de la Bergenite très pure.

Deuxième procédé.

Pour se débarrasser du tannin, on remplace l'albumine par une solution d'acétate neutre de plomb qui, ainsi que nous le verrons plus tard, ne précipite pas la Bergenite.

On filtre et on sépare l'excès de plomb qui reste dans la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre de nouveau et on concentre la liqueur acide au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle soit réduite au quart de son volume primitif.

On l'abandonne alors à elle-même et la Bergenite ne tarde pas à cristalliser.

On purifie les cristaux comme il a été dit plus haut.

Ce procédé très simple est à la fois économique, puisqu'il supprime l'emploi de l'alcool et de l'albumine. Il a donné de très bons résultats, soit 8 à 10 grammes de Bergenite par kilogramme de racines fraîches.

Propriétés physiques.

La substance ainsi obtenue est en petits cristaux incolores; très réfringents, d'une saveur amère. Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. La forme la plus ordinaire est celle du prisme droit de $91^{\circ}15'$, modifié sur la moitié des arêtes basiques par des faces inclinées de $126^{\circ}22'$ sur celles du prisme. Cette modification conduit au sphénoïde rhombique que j'ai observé dans certains cas, dans son complet développement.

Cette hémiedrie permettait de prévoir l'action de la Bergenite sur la lumière polarisée. Elle dévie, en effet, vers la gauche le plan de polarisation. J'ai trouvé pour son pouvoir rotatoire moléculaire

$$[\alpha]_D = -51^{\circ}36$$

Ce nombre est la moyenne des deux déterminations suivantes :

1° — 0,512 gr. de Bergenite dissous dans 100 centimètres cubes d'eau distillée et observés dans un tube de 22 centimètres de longueur, ont donné la déviation — 35' ; d'où l'on déduit

$$[\alpha]_D = - \frac{35 \times 100}{2.2 \times 0.512} = - 51^\circ 47'$$

2° — 0,243 de Bergenite dissous dans 50 centimètres cubes d'eau distillée et observés dans un tube de 20 centimètres, ont donné la déviation — 30'

$$\text{d'où } [\alpha]_D = - \frac{30' \times 50}{2 \times 0.243} = - 51^\circ 26'$$

Les solutions furent faites à chaud et observées après refroidissement.

Je dois faire remarquer que ce résultat présente quelque incertitude à cause de la faible concentration des solutions que nous avons dû employer, vu le peu de solubilité de la Bergenite dans l'eau. Il est facile, en effet, de voir à l'inspection de la formule du pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]_D = \frac{a \times V}{2 P}$, a étant la déviation, P le poids de la substance, et V le volume de la solution, que l'erreur de lecture est multipliée par le facteur $\frac{V}{2 P}$, d'autant plus grand que P est plus petit par rapport à V , c'est-à-dire que la solution est moins concentrée. Avec les solutions que j'ai employées, une erreur de lecture de 1', cause dans l'expression du pouvoir rotatoire moléculaire une erreur de 2 degrés.

La Bergenite est soluble dans l'alcool et dans l'eau et insoluble dans l'éther et la Benzine.

Les tableaux suivants donnent la solubilité de ce corps dans l'eau et dans l'alcool pour quelques températures :

100 grammes d'eau dissolvent :

à 0°.....	0 gr. 121	de Bergenite.
à 19°.....	0 gr. 159	»
à 58°.....	0 gr. 645	»
à 100°	9 gr. 386	»

100 grammes d'alcool absolu dissolvent :

à 15°.....	1 gr. 59	de Bergenite.
à 78°.....	7 gr. 35	»

On voit qu'à 15° la Bergenite est environ 10 fois plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

J'ai déterminé sa densité par la méthode du flacon, en prenant la benzine comme liquide auxiliaire.

J'ai préalablement desséché ce liquide par le chlorure de calcium et je l'ai ensuite rectifié.

RÉSULTATS OBTENUS :

Poids de la substance = 0 gr. 217

Perte de poids dans la benzine à 13° = 0 gr. 125

Densité par rapport à la benzine à la température de 13° :

$$\frac{0.217}{0.125} = 1.736$$

Densité de la benzine à 13° :

$$\frac{4.435}{4.982} \times 0.9943 = 0.8897.$$

Densité de la Bergenite par rapport à l'eau = $1.736 \times 0.8897 = 1.5445$

La Bergenite est neutre au tournesol.

Action de la chaleur.

Une certaine quantité de cette substance desséchée à la température ordinaire sur l'acide sulfurique concentré fut introduite dans un tube où l'on fit le vide, et qui fut ensuite fermé à la lampe ; on le plongea dans un bain d'huile dont la température fut élevée progressivement. A 130° , le corps entra en fusion et fut soulevé par un dégagement de bulles nombreuses. Des gouttelettes liquides vinrent alors se condenser dans la partie froide du tube. La température continuant à s'élever, on vit bientôt se former des aiguilles dans la matière en fusion qui ne tarda pas à revenir à l'état solide.

On put alors porter le produit jusqu'à 180° et au-delà sans déterminer de nouveau sa fusion.

Le tube fut ouvert et maintenu quelque temps encore à 180° , jusqu'à ce que la matière ne perdît plus rien. On la soumit ensuite à l'analyse élémentaire ; je donnerai bientôt les résultats de cette analyse qui démontra que la substance n'avait perdu que de l'eau.

Le reste du produit fut dissous dans l'eau et donna des cristaux identiques à ceux de la Bergenite.

Dans une autre expérience, ce corps fut chauffé longtemps vers 120° dans le vide entretenu au moyen d'une trompe ; on put le porter ensuite, sans le fondre, jusqu'à 230° , température à laquelle il se décompose.

Il résulte de ces expériences :

- 1^o Que la Bergenite éprouve à 130° une véritable fusion aqueuse.
- 2^o Qu'elle perd ensuite de l'eau par une sorte d'ébullition ;
- 3^o Que cette eau peut se dissiper insensiblement sans produire la fusion à la température de 120° ;
- 4^o Que la Bergenite revenue à l'état solide ne fond plus au dessous de 230° , température à laquelle elle se décompose.

Ces résultats permettent de conclure que l'eau que la Bergenite perd et reprend avec une égale facilité est de l'eau de cristallisation. Cette opinion est confirmée par la manière dont les acides se comportent avec ce corps.

Composition.

L'analyse élémentaire de la Bergenite a démontré que cette substance est formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et a donné les résultats suivants :

I. — 0.214 gr. de cette substance desséchée à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique concentré ont fourni 0.3685 gr. d'acide carbonique et 0.1225 d'eau.

II. — 0.2805 gr. de substance desséchée entre 100° et 110°, ont fourni 0.492 gr d'acide carbonique et 0.143 gr. d'eau.

III. — 0.1975 gr. de substance desséchée entre 100° et 110° ont fourni 0.3445 gr. d'acide carbonique et 0.103 gr. d'eau.

D'où l'on déduit le tableau suivant :

J'ai mis en regard de la composition en centièmes calculée d'après les résultats précédents, celle qui correspond à la formule $C^8H^6O^6$ et dont les nombres s'écartent peu de ceux que j'ai trouvés.

Calculé.			Trouvé.		
			I.	II.	III.
C ⁸	48	47.06	46.96	47.84	47.57
H ⁶	6	5.87	6.35	5.67	5.79
O ⁶	48	47.07			
	102	100.00			

On doit attribuer au mode de dessiccation la proportion un peu trop forte de carbone que l'on constate dans les deux dernières analyses.

La substance à 110° avait perdu une partie de son eau de cristallisation.

Ainsi l'équivalent de la Bergenite est un multiple de celui que représente la formule $C^8H^6O^6$.

L'analyse du produit desséché à 180° fournit un premier argument en faveur de la formule $C^{16}H^{12}O^{12}$.

I. — 0.308 gr. de substance ont produit 0.5785 gr. d'acide carbonique et 0.141 gr. d'eau.

II. — 0.3225 de substance ont produit 0.607 gr. d'acide carbonique et 0.150 gr. d'eau.

D'où l'on déduit :

Calculé.			Trouvé.	
C^{16}	96	51.62	51.20	51.33
H^{10}	10	5.37	5.087	5.17
O^{10}	80	43.01		
	186	100.00		

Cette composition concorde avec celle qui correspond à la formule $C^{16}H^{10}O^{10}$; la quantité de Bergenite que représente $C^{16}H^{12}O^{12}$ (204) a donc perdu une molécule d'eau; la valeur de son équivalent ne peut être moindre que cette quantité. L'étude des combinaisons avec les acides démontrent que l'équivalent de ce corps doit être représenté par $C^{16}H^{10}O^{10}, H^2O^2$.

Action de l'oxygène et des oxydants.

L'oxygène n'agit pas sensiblement sur la Bergenite sèche ou dissoute, mais il est absorbé par la solution aqueuse de ce corps en présence des bases. Cette solution qui, dans le

vide, est incolore, ne tarde pas à se colorer en violet foncé au contact de l'air, coloration qui vire au jaune orangé par l'action des acides.

La Bergenite possède pour l'oxygène une affinité assez énergique pour l'enlever à certains oxydes. L'oxyde d'argent en particulier, ajouté en excès à une solution aqueuse de Bergenite, brûle complètement ce corps à la température de l'ébullition. La réduction de cet oxyde a lieu à froid en présence des alcalis.

Une solution d'azotate d'argent, additionnée d'ammoniaque et d'une solution de Bergenite et abandonnée à elle-même dans un tube, a laissé déposer sur le verre après quelque temps une couche miroitante d'argent métallique.

La Bergenite réduit également le permanganate de potasse et la liqueur de Fehling, mais cette dernière réaction exige une ébullition prolongée. Les méthodes ordinaires mises en œuvre pour doser les sucres par les liqueurs titrées ne sont pas susceptibles d'être appliquées avec précision pour la Bergenite.

Le procédé suivant, dans lequel interviennent successivement la liqueur de Fehling et le caméléon, me paraît préférable.

Par un essai préliminaire, on établit le nombre de centimètres cubes de solution de caméléon qui équivalent à 10 centimètres cubes de la liqueur de Fehling. Pour cela, après avoir réduit 10 centimètres cubes de cette liqueur par la glucose en excès, on lave avec de l'eau bouillante l'oxyde cuivreux déposé, puis on le traite par une solution acide de sulfate ferrique et l'on détermine le volume V de caméléon que décolore la solution obtenue. Opérant ensuite avec la Bergenite on fait bouillir pendant un quart d'heure un poids P de ce corps dissous dans l'eau, avec

un excès de liqueur cupro-potassique ; l'oxyde cuivreux obtenu traité comme plus haut, décolore un volume v de caméléon. La quantité de Bergenite qui réduit 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling est donc

$$\frac{P \times V}{v}$$

RÉSULTATS OBTENUS.

I. Substance	0 gr. 1175
Caméléon équivalent à 10 ^{cc} de liqueur de Fehling.....	2 ^{cc} 6
Caméléon décoloré par la substance	5 ^{cc} 2
Quantité de substance qui réduit 10 ^{cc} de liqueur de Fehling	

$$= \frac{0.1175 \times 2.6}{5.2} = 0,0588.$$

II. Substance	0 gr. 088
Caméléon décoloré par la substance.....	3 ^{cc} 85
Quantité de substance qui réduit 10 ^{cc} de liqueur de Fehling	

$$= \frac{0.088 \times 2.6}{3.85} = 0,0594.$$

Si l'on compare ce nombre à celui qui représente la proportion de glucose qui réduit le même volume de liqueur de Fehling, on constate ce fait remarquable qu'ils sont sensiblement dans le même rapport que les équivalents de la Bergenite et du glucose :

$$\frac{0.0594}{0.0526} = 1.129 \text{ et } \frac{204}{180} = 1.133$$

On peut admettre que ces rapports seraient exactement égaux sans les erreurs qu'on ne peut éviter dans les opérations.

On peut donc conclure que la quantité théorique de

Bergenite qui réduit 10 centimètres cubes de liqueur cupropotassique est égale à

$$\frac{204}{180} \times 0.0526 = 0.0596.$$

La quantité de Bergenite décolorant un volume V de caméléon correspondant à 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, étant connue, pour déterminer la proportion de Bergenite que renferme une solution de cette substance, il suffit de chercher le volume v de caméléon qu'elle est capable de décolorer et d'appliquer la formule suivante qui donnera le résultat cherché :

$$x = 0.0596 \times \frac{v}{V}.$$

L'acide nitrique étendu transforme la Bergenite à l'ébullition en acide oxalique.

A cause des faibles quantités de substance sur lesquelles j'ai dû opérer, il ne m'a pas été possible de reconnaître d'autres acides dans les produits de l'action de l'acide nitrique.

Action de l'amalgame de sodium.

La propriété réductrice de la Bergenite et son action sur l'oxyde d'argent en solution alcaline, permettent de supposer que cette substance joint la fonction d'aldehyde à celle d'alcool polyatomique qu'elle révélera bientôt au contact des acides. Si tel est son double rôle, elle doit avoir la faculté de fixer de l'hydrogène sous l'influence de l'amalgame de sodium pour former un alcool d'où une oxydation ménagée pourra la faire dériver de nouveau. En second lieu,

elle doit pouvoir donner naissance à un acide par une simple addition d'oxygène. Ce sont là les deux caractères essentiels des aldéhydes. Dans le but de vérifier si la Bergenite peut être rangée parmi ces composés, je l'ai soumise à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium au contact de l'eau.

Dans un flacon muni d'un tube abducteur, se rendant dans une cuve à eau, j'ai placé 400 gr. d'amalgame de sodium, contenant 10 gr. de ce métal, et 200 gr. d'une solution de Bergenite au centième. Cette solution avait été préalablement portée à l'ébullition dans le but de chasser l'air dissous. Pendant huit jours que dura l'expérience, la liqueur resta incolore; au bout de ce temps, l'amalgame étant épuisé, elle fut extraite et saturée immédiatement avec un petit excès d'acide sulfurique étendu afin d'éviter l'absorption de l'oxygène de l'air qui se serait produite rapidement en présence de la soude libre et se serait manifestée par une coloration rouge-vineuse de la solution. Celle-ci fut ensuite évaporée à siccité dans le vide et le résidu fut repris par l'alcool concentré et bouillant qui laissa indissous le sulfate de soude. La solution alcoolique fut à son tour évaporée dans le vide et le produit dissous dans l'eau ne tarda pas à laisser cristalliser la presque totalité de la Bergenite employée.

Ce résultat négatif ne vient point à l'appui de la production du miroir d'argent par la Bergenite pour manifester sa fonction aldéhydique; la fixation même de quelques équivalents d'hydrogène sur cette substance n'eut pas suffi pour résoudre affirmativement la question, à moins que le corps résultant de l'hydrogénation n'eût la faculté de perdre par oxydation l'hydrogène fixé et de régénérer ainsi la Bergenite.

Je n'ai pas réussi davantage à préparer un produit d'oxydation dérivant de la Bergenite, comme les acides gras dérivent des aldéhydes qui leur correspondent. Ces essais infructueux ne justifient donc pas l'opinion qu'avait fait concevoir l'action réductrice de la Bergenite ; les résultats qu'elle donne avec les acides viennent au contraire l'infirmier ; elle fournit en effet avec les acides des éthers saponifiables dans lesquels une molécule d'acide gras remplace une molécule d'eau, et sa fonction exclusive d'alcool polyatomique ne me paraît pas douteuse.

Action des alcalis.

La Bergenite se dissout abondamment dans les liqueurs alcalines. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution alcaline de Bergenite, il se forme un précipité renfermant des proportions variables de ce corps et de la base, proportions qui dépendent de celles qui existaient dans la solution.

L'acétate neutre de plomb ne précipite pas la Bergenite de sa solution aqueuse ; mais celle-ci est précipitée par le sous-acétate de plomb.

Le Bergenate de plomb obtenu, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante et desséché dans le vide en présence de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne perdît plus de poids, a été analysé en le traitant à chaud par l'acide sulfurique étendu et additionnant la liqueur refroidie du double de son volume d'alcool concentré. Le précipité de sulfate de plomb d'une part a été recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool calciné et pesé ; la liqueur alcoolique, d'autre part, a été soumise à l'évaporation et a donné des cristaux de Bergenite :

I. — 0,395 gr. de Bergenate de plomb, ont produit 0,327 gr. de sulfate de plomb, renfermant 0,2407 gr. d'oxyde de plomb.

II. — 0,858 gr. de substance ont fourni 0.713 gr, de sulfate de plomb renfermant 0.5247 gr. d'oxyde de plomb.

III. — 0.450 gr. de substance ont donné 0.372 gr. de sulfate de plomb correspondant à 0.2738 gr. d'oxyde de plomb, soit pour la composition en centièmes

	I.	II.	III.
Oxyde de plomb	60.93	61.15	60.84

Ces nombres conduisent à attribuer au Bergenate de plomb la formule suivante : $C^{16}H^{10}O^{40}(PbO,HO)^3$, qui correspond à 61,10 d'oxyde de plomb pour cent.

Action des acides.

Enfermée dans un tube avec une solution étendue d'acide sulfurique, et maintenue à la température de 100° pendant 48 heures, la Bergenite n'a pas été modifiée et a cristallisé avec tous ses caractères après refroidissement.

Action de l'acide acétique.

Lorsqu'on enferme la Bergenite dans un tube avec de l'acide acétique bien monohydraté, et que l'on chauffe au bain-marie après avoir fait le vide dans le tube et l'avoir scellé, la Bergenite se dissout peu à peu et sa solution est complète au bout de 48 heures.

On ouvre alors le tube, on le met en communication avec un tube en U renfermant des fragments de potasse caustique et avec une trompe, et pendant qu'on maintient le vide dans l'appareil, on chauffe la matière au bain-marie pour chasser l'excès d'acide acétique.

Ces opérations doivent être faites dans le vide, afin d'éviter l'oxydation de la matière qui se colore très rapidement lorsqu'on la chauffe au contact de l'air ainsi que je l'ai observé dans mes premiers essais. Le résidu est blanc, amorphe, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On le reprend par l'éther anhydre, on filtre et la solution reçue dans une soucoupe est abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré. Il reste bientôt dans la soucoupe un corps blanc en très petits cristaux.

Soumis à l'analyse élémentaire, ce corps nous a donné les résultats suivants :

I. — 0,214 gr. de substance ont fourni 0.411 gr. d'acide carbonique et 0.105 gr. d'eau.

II. — 0.1495 gr. ont fourni 0.287 gr. d'acide carbonique et 0.080 gr. d'eau.

Soit en centièmes.

$C^{16} H^8 O^8 (C^4 H^4 O^4)$.

Calculé.			Trouvé.	
			I.	II.
C^{20}	120	52.63	52.38	52.24
H^{12}	12	5.26	5.45	5.94
O^{12}	96	42.11		
	228	100.00		

Ces résultats ne permettent pas de décider si l'on doit adopter $C^{16} H^8 O^8 (C^4 H^4 O^4)$ ou $C^{32} H^{18} O^{18} (C^4 H^4 O^4)$, pour représenter la Bergenite acétique, car les nombres déduits de ces formules sont également voisins de ceux qui résultent des analyses précédentes ; mais le dosage de l'acide acétique mis en liberté par la saponification de cet éther,

n'autorise plus la moindre hésitation. J'ai employé dans la saponification des éthers de la Bergenite, les acides étendus de préférence aux solutions alcalines qui dédoublent ces corps avec facilité, mais qui ont l'inconvénient de donner des produits colorés.

J'ai introduit dans un tube, 0.204 gr. de Bergenite acétique avec de l'eau, et 4 cent. cubes d'une solution titrée d'acide sulfurique, et j'ai maintenu ce tube scellé pendant 24 heures à 100°. Il fut ensuite abandonné à lui-même.

Si la saponification était terminée, la Bergenite ne devait pas tarder à cristalliser ; après huit jours, aucun cristal n'avait paru, sans doute à cause de l'état de sursaturation de la liqueur. Le tube fut ouvert et un cristal de Bergenite y fut introduit. Deux jours plus tard des cristaux s'étaient formés.

Lorsque leur nombre n'augmenta plus sensiblement, il fut procédé au dosage de l'acide acétique. Pour opérer avec une certaine précision, il faut prendre la précaution d'employer une solution alcaline exempte d'acide carbonique, qu'on ne pourrait, dans ce dosage, chasser par la chaleur à mesure qu'il se dégagerait et dont l'action sur le tournesol pourrait être attribuée à l'acide acétique. Comme la potasse caustique du commerce est toujours plus ou moins carbonatée, j'ai eu soin d'ajouter à sa solution de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus de précipité. Puis j'ai titré cette solution par l'acide oxalique après l'avoir séparée par décantation du carbonate de baryte et avoir précipité l'excès de cette base par quelques gouttes d'acide sulfurique. Il a fallu 24^{cc} 5 de solution alcaline pour saturer un gramme d'acide oxalique, soit 1543^{cc} 5 pour un équivalent, et 11^{cc} 7 pour saturer les 4^{cc} d'acide sulfurique étendu, employés dans la saponification. Le dosage de la solution sapo-

nifiée extraite du tube a exigé 13^{cc} 1 de liqueur alcaline, dont 11^{cc} 7 pour l'acide sulfurique ; il reste 1^{cc} 4 pour l'acide acétique, correspondant à $\frac{60 \times 1.4}{1543.5} = 0,05442$ d'acide acétique, soit 26,66 pour cent.

Une deuxième analyse m'a donné les résultats suivants :

Substance 0.268 gr.

Solution alcaline titrée 13^{cc} 5 — 11^{cc} 7 = 1^{cc} 8.

Acide acétique $\frac{60 \times 1.8}{1543,5} = 0.06997$ gr.

soit 26.11 pour cent.

Or, la formule $C^{32} H^{18} O^{18} (C^4 H^4 O^4)$ correspond à 14,19 pour cent d'acide acétique et la formule $C^{16} H^8 O^8 (C^4 H^4 O^4)$ à 26,31. C'est donc cette dernière qui doit être choisie pour représenter la Bergenite acétique.

Bergenite valérique.

J'obtiens cet éther en chauffant la Bergenite avec l'acide valérique pur, en tube scellé et vide d'air, à la température de 175° jusqu'à dissolution complète de la Bergenite. Le tube est alors ouvert et le produit reçu dans une soucoupe est porté à l'étuve et maintenu à 100° jusqu'à ce que l'excès d'acide valérique soit chassé et que le résidu soit inodore.

Celui-ci est repris par l'éther pur qui dissout la Bergenite Valérique et la sépare d'une petite quantité de produit altéré pendant la dessiccation. La solution étherée filtrée est abandonnée dans une soucoupe à l'évaporation spontanée, sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré. Le résidu amorphe et blanc est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'analyse élémentaire il a donné les résultats suivants :

I. — 0.226 gr. de substance ont produit 0.475 gr. d'acide carbonique et 0.136 gr. d'eau.

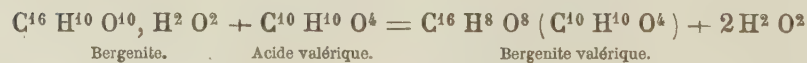
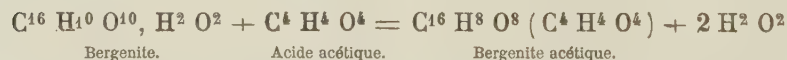
II. — 0.188 gr. de substance ont donné 0.394 gr. d'acide carbonique et 0.125 gr. d'eau.

La composition en centième déduite de ces résultats, s'écarte peu de celle qui correspond à la formule $C^{16} H^8 O^8$ ($C^{10} H^{10} O^4$)

Calculé.			Trouvé.	
			I.	II.
C^{26}	156	57.78	57.32	57.15
H^{18}	18	6.67	6.69	7.38
O^{12}	96	35.55		
	270	100.00		

Les analyses des dérivés acétique et valérique que je viens de décrire fixent d'une manière certaine l'équivalent de la Bergenite et sa formule.

Les équations suivantes rendent compte des réactions qui se produisent entre ce corps et les acides gras.



Bergenite triacétique.

Ce composé se prépare en soumettant la Bergenite à l'action d'un excès de chlorure acétique en tube scellé et

chauffant pendant 24 heures au bain marie. Au bout de ce temps la Bergenite a disparu et le tube renferme un liquide à peine coloré.

A l'ouverture du tube après refroidissement, il se manifeste une certaine pression et un dégagement de gaz chlorhydrique.

Le liquide versé dans l'eau donne lieu à un dépôt blanc, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. Le produit séché et dissous dans l'alcool absolu bouillant cristallise par refroidissement.

La Bergenite triacétique se présente en belles paillettes nacrées qui sont des lames rhomboïdales dont les angles sont coupés.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le chlorure acétique. Elle fond à 200° et se décompose à 230° en dégageant de l'acide acétique.

Saponification de ce composé.

0,202 gr. de cet éther furent chauffés pendant deux jours à la température de l'eau bouillante, en tube scellé, avec de l'eau et 2^{cc}. d'une solution titrée d'acide sulfurique.

On constata au bout de ce temps la dissolution complète du produit. Le tube fut alors ouvert et un cristal de Bergenite y fut introduit; après la cristallisation de la Bergenite l'acide acétique fut dosé volumétriquement.

Il fallut pour saturer la liqueur recueillie dans un vase de Bohême, 6^{cc}.85 de solution alcaline. En retranchant de ce nombre 4^{cc}.5 nécessaires pour saturer les 2^{cc}. d'acide sulfurique, il restait donc pour l'acide acétique 2^{cc}.35, soit:

L'équivalent de la solution alcaline étant 1228^{cc}5

$$\frac{60 \times 2.35}{1228.5} = 0.1148 \text{ d'acide acétique.}$$

ou 56.83 pour cent.

AUTRE DOSAGE :

Substance 0.245 gr.

Solution alcaline 7^{cc}4 — 4^{cc}5 = 2^{cc}9

$$\text{Acide acétique } \frac{60 \times 2^{\text{cc}}9}{1228.5} = 0.14164$$

ou 57.81 pour cent.

Ces résultats conduisent à attribuer à ce dérivé acétique la formule $\text{C}^{16} \text{H}^4 \text{O}^4 (\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^4)^3$ qui correspond à 57,69 pour cent d'acide.

L'adoption de cette formule est également justifiée par les résultats que donne l'analyse élémentaire.

I. — 0.3395 de substance ont fourni 0.671 gr. d'acide carbonique et 0.160 d'eau.

II. — 0.317 gr. de substance ont fourni 0.622 gr. d'acide carbonique et 0.146 d'eau.

D'où l'on déduit :

Calculé.			Trouvé.	
			I.	II.
C^{28}	168	53.84	53.90	53.51
H^{16}	19	5.13	5.24	5.12
O^{16}	128	41.03		
	312	100.00		

Bergenite tribenzoïque.

Le chlorure benzoïque exerce sur la Bergenite une action

analogue à celle du chlorure acétique et produit dans les mêmes conditions un éther benzoïque correspondant à la Bergenite triacétique.

Ce nouvel éther est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution étherée donne des cristaux par évaporation spontanée. Il est moins stable que la Bergenite triacétique et au bout de quelque temps, on voit des cristaux d'acide benzoïque se former sur les parois du flacon qui le renferme.

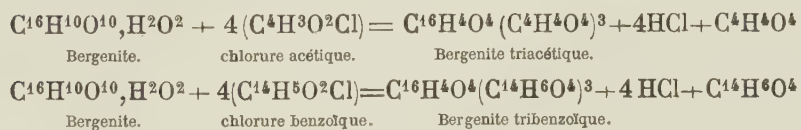
Soumis à l'analyse élémentaire, il a donné les résultats suivants :

0.205 gr. de substance ont fourni 0.527 gr. d'acide carbonique et 0.084 gr. d'eau.

D'où l'on déduit la composition en centièmes :

	Calculé		Trouvé.
C ⁵⁸	348	69.88	69.43
H ²²	22	4.42	4.52
O ¹⁶	128	25.70	
	498	100.00	

Les réactions qui donnent naissance aux dérivés triacétique et tribenzoïque de la Bergenite sont exprimées par les équations suivantes :

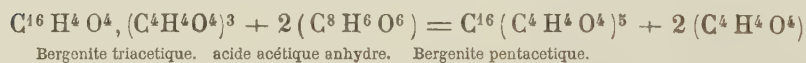


Bergenite pentacétique.

La substitution de deux molécules d'acide acétique, aux

deux molécules d'eau que renferme encore la Bergenite triacétique, ne se fait pas sans difficulté. J'ai essayé sans succès, sur ce composé, l'action du chlorure acétique à différentes températures. L'action de l'acide acétique anhydre a été plus efficace. Cependant, je n'ai obtenu la Bergenite pentacétique qu'en faisant agir sur une partie de Bergenite triacétique bien sèche, huit à dix parties d'acide acétique anhydre et chauffant à 280°, pendant 12 heures, un tube scellé. Le produit coloré fut versé dans l'eau qui laissa déposer l'éther insoluble. Pour le purifier, on le jette sur un filtre, on le lave à l'eau et on le sèche. Dissous dans l'alcool absolu bouillant, il cristallise par refroidissement. On le soumet à une seconde cristallisation dans l'alcool.

La Bergenite pentacétique se forme d'après l'équation suivante :



Ce corps se présente sous la forme d'aiguilles blanches, nacrées, très fines et réunies en masses feutrées. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique.

Il a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. = 0.175 gr. de substance ont fourni 0.348 d'acide carbonique et 0.088 gr. d'eau.

II. — 0.276 gr. de substance ont donné 0.550 gr. d'acide carbonique et 0.140 gr. d'eau.

D'où l'on déduit :

	Calculé.		Trouvé	
C ⁸⁶	216	54.52	54.23	54.85
H ²⁰	20	5.05	5.59	5.63
O ²⁰	160	40.40		
	396	100.00		

Dosage volumétrique de l'acide acétique.

I. — Substance 0 gr. 204.

Volume de la liqueur alcaline 15^{cc}.7 dont 11^{cc}.7 pour saturer les 4^{cc} d'acide sulfurique étendu, et 4^{cc}. pour l'acide acétique.

L'équivalent de la solution alcaline étant 1543.5, 4^{cc}. de cette solutionaturent 0.1555 d'acide acétique.

La substance renferme donc 76.22 pour cent de cet acide.

II. — Substance 0 gr. 174.

Liqueur alcaline 15^{cc}.10 — 11^{cc}.7 = 3^{cc}.40.

La substance renferme 0 gr. 1322 d'acide acétique, soit pour cent 75.97

La quantité d'acide acétique qui correspond à la formule $C^{16}(C^4H^4O^4)^5$ est 75.75 pour cent.

Action de l'acide azotique concentré.

J'ai tenté de nombreux essais pour préparer un dérivé nitrique de la Bergenite. Quoique je me sois appliqué à réaliser les conditions les plus favorables au succès, je n'ai pu qu'entrevoir ce composé, mais je n'ai pas réussi à l'isoler.

Voici le procédé que j'ai suivi :

Je pesai dans un vase de Bohême dix grammes d'acide azotique fumant et 20 grammes d'acide sulfurique concentré, puis dans ce mélange maintenu dans la glace, je delayai peu à peu, un gramme de Bergenite deshydratée. Il nese produisit aucun dégagement de vapeurs nitreuses ; au bout d'un quart d'heure de contact , une matière pâteuse s'était rassemblée à la surface du mélange ; elle put être séparée par la décantation des acides. Mais lorsque que je la traitai par l'eau pour la laver , elle se lécomposa aussitôt en dégageant des vapeurs rutilantes. On peut conclure de cette réaction qu'il s'était formé un éther

azotique remarquable par son peu de stabilité. La production de l'acide hypoazotique résulte de l'oxydation de la Bergenite par l'acide azotique naissant que l'eau a mis en liberté.

Action des acides sulfurique et chlorhydrique concentrés.

L'acide sulfurique concentré dissout la Bergenite et la solution d'abord incolore devient brune avec le temps, elle noircit aussitôt si on la chauffe au bain-marie. Si on l'étend d'eau et si on la sature par le carbonate de baryte, on peut après l'avoir filtrée et évaporée à siccité, constater qu'il ne s'est pas produit d'acide sulfo-conjugué, en attaquant le résidu par l'acide azotique fumant et en traitant ensuite par l'eau et par une solution de baryte, il ne se forme pas de précipité.

La Bergenite est aussi soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais elle ne tarde pas à se déposer de cette solution lorsqu'on l'étend d'eau. Cet acide carbonise la Bergenite à la température de 100°.

Fonction chimique.

La Bergenite, donnant avec les acides des composés neutres, susceptibles d'être saponifiés, c'est-à-dire des éthers, possède donc incontestablement la fonction alcoolique.

C'est un alcool polyatomique. La manière dont elle se comporte à 280° avec l'acide acétique anhydre, fixe son atomicité à 5.

C'est donc un alcool pentatomique qui vient naturellement prendre place à côté de la Pinite et de la Quercite.

On remarquera sans doute avec intérêt, que tous les alcools pentatomiques et hexatomiques connus contiennent C^{12} et que la Bergenite est le premier exemple d'un alcool de cette classe contenant C^{16} .

CONCLUSIONS.

En résumé, ce mémoire fait connaître :

1° Deux procédés commodes et rapides pour préparer la Bergenite ;

2° Les caractères cristallographiques de ce corps ;

3° Son pouvoir rotatoire ;

4° Sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool ;

5° Sa densité ;

6° Les résultats de l'action de la chaleur sur cette substance ;

7° Sa composition ;

8° Il rend compte des effets produits sur elle par l'oxygène et les oxydants et donne un procédé précis pour la doser ;

9° Il traite de l'action des bases sur la Bergenite et il s'occupe en particulier de l'analyse d'une combinaison de cette substance avec l'oxyde de plomb ;

10° Enfin, il étudie un certain nombre de composés obtenus par l'action des acides monobasiques sur la Bergenite ; ces composés appartiennent à trois séries :

I. Dans la première série se rangent ceux qui sont obtenus en chauffant la Bergenite à 100° avec les acides monohydratés. Leur formule générale la plus simple est $C^{16}H^8O^8(A)$, A, représentant un molécule d'acide monobasique.

L'équivalent de la Bergenite a été déduit de l'analyse de ces composés.

II. Une autre série comprend les dérivés quel'on obtient en faisant agir à 100° les chlorures acides sur la Bergenite. On peut les représenter par la formule $C^{16} H^4 O^4 (A)^3$.

III. Dans une dernière série se classent les composés qui résultent de l'action des acides anhydres sur les corps de la série précédente.

Ces composés ont pour formule $C^{16} (A)^5$.

On peut admettre que l'on pourra préparer les éthers correspondants aux formules $C^{16} H^6 O^6 (A)^2$ et $C^{16} H^2 O^2 (A)^4$. (1)

Vu , bon pour soutenance ,

Nancy , le 20 décembre 1881.

Le Président ,

J A C Q U E M I N .

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur ,

M A U R I N .

(1) Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie organique de la Faculté de Médecine de Lille. Je remercie M. le professeur Lescœur de l'hospitalité qu'il m'a accordée et des conseils qu'il m'a donnés pendant le cours de ces recherches.

